

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-214283
(P2001-214283A)

(43)公開日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 2 3 C 28/00		C 2 3 C 28/00	A
B 0 5 D 7/14		B 0 5 D 7/14	A
7/24	3 0 3	7/24	3 0 3 B
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08	G
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 14 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号	特願2000-348627(P2000-348627)	(71)出願人	000001258 川崎製鉄株式会社 兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号
(22)出願日	平成12年11月15日(2000.11.15)	(72)発明者	多田 千代子 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
(31)優先権主張番号	特願平11-323796	(72)発明者	海野 茂 千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社技術研究所内
(32)優先日	平成11年11月15日(1999.11.15)	(74)代理人	100080159 弁理士 渡辺 望穂 (外1名)
(33)優先権主張国	日本(J P)		
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 表面処理亜鉛系めっき銅板

(57)【要約】

【課題】表面処理にクロムを使用することなく得られる、耐アルカリ性、平板部耐食性、塗装後耐食性、アルカリ脱脂後耐食性、上塗り塗装密着性および耐指紋性に特に優れる表面処理亜鉛系めっき銅板の提供。

【解決手段】亜鉛系めっき銅板の表面に、(a) Mg、MnおよびAlの金属化合物であり、りん酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物、(b)水溶性有機樹脂および(c)酸を含有する水性組成物を塗布して形成された皮膜層を有する表面処理亜鉛系めっき銅板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】亜鉛系めっき鋼板の表面に、下記(a)、(b)および(c)を含有する水性組成物を塗布して形成された皮膜層を有する表面処理亜鉛系めっき鋼板。

(a) Mg、MnおよびAlの金属化合物であり、りん酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物

(b) 水溶性有機樹脂

(c) 酸

【請求項2】前記水溶性有機樹脂がカルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも1種および／またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくとも1種である請求項1に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項3】前記酸が、りん酸、酢酸、硝酸およびフッ酸から選ばれる少なくとも1種である請求項1または2に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項4】前記(a)金属化合物の他に、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、VおよびBaから選ばれる少なくとも1種の金属を含有する金属化合物を含む請求項1～3のいずれかに記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項5】前記水性組成物が、酸として、さらに、2価以上の金属に配位可能な有機酸を含む請求項3または4に記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項6】前記水性組成物が、さらに多価フェノールカルボン酸を含む請求項1～5のいずれかに記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項7】前記水性組成物が、さらに水分散性樹脂を含む請求項1～6のいずれかに記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【請求項8】前記水性組成物が、さらにカップリング剤を含む請求項1～7のいずれかに記載の表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は表面処理亜鉛系めっき鋼板に関し、より詳しくは表面処理にクロムを使用することなく得られる、耐アルカリ性、耐食性、塗装後耐食性、アルカリ脱脂後耐食性、上塗り塗装密着性に特に優れる表面処理亜鉛系めっき鋼板に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より亜鉛めっき鋼板、亜鉛-アルミめっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板は家電、自動車、建築等の分野で広く使用されている。これらの鋼板は、鋼板の耐食性向上のために、めっきの上にクロメート被覆処理を施して、もしくはクロメート被覆処理を施した上にさらに有機皮膜を施して使用されている。有機皮膜を施す場合、このクロメート皮膜は有機皮膜との密着性を向上させるという役割も果たす。

【0003】しかし、クロメート皮膜は耐食性や塗装密着性に優れているものの、6価クロムを含有するので、クロメート被覆工程において水質汚染防止法に規定される特別な排水処理を行う必要があり、コストアップになる欠点を有していた。このため、鋼板、特に亜鉛系めっき鋼板の白錆の発生を防止するために、クロムを用いない表面処理技術が求められ、例えば、下記のように数多くの提案がなされている。

【0004】(1)特開平5-195244号公報には、(a)少なくとも4個のフッ素原子と、チタン、ジルコニウムなどの少なくとも1個の元素とからなる陰イオン成分(例えば、 $(TiF_6)^{2-}$)で示されるフルオロチタン酸)、(b)コバルト、マグネシウムなどの陽イオン成分、(c)PH調節のための遊離酸および(d)有機樹脂を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法が提案されている。しかし、この方法で得られる表面処理金属板は、その上層に慣用の下塗りおよび上塗り保護用組成物を塗布した場合に耐食性を発揮することが明示されているのみで、皮膜単体では耐食性は十分とは言えない。

【0005】(2)特開平9-241856号公報には、(a)水酸基含有共重合体、(b)りん酸、および(c)銅、コバルトなどの金属を含みりん酸系化合物を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理方法が提案されている。しかし、この方法で得られる表面処理金属板は、優れた加工後の裸耐食性、塗装密着性を示すものの、残存した官能基やりん酸が存在することから、耐アルカリ性およびアルカリ脱脂後の耐食性の確保が困難である。

【0006】(3)特開平11-50010号公報には、(a)ポリヒドロキシエーテルセグメントと不飽和単量体の共重合体セグメントを有する樹脂、(b)りん酸および(c)カルシウム、コバルトなどの金属のりん酸塩を含有するクロムフリー組成物からなる金属の表面処理剤が提案されている。しかし、この表面処理剤を用いて得られる表面処理金属板は、優れた裸耐食性を示すものの、表面処理剤の主成分である(a)樹脂の主骨格がエポキシ系からなるために上塗り塗装密着性が不十分であった。

【0007】(4)特開平11-106945号公報には、(a)マンガ、コバルトなどの多価金属イオン、(b)フルオロ酸、りん酸などの酸、(c)シランカップリング剤および(d)重合単位2～50の水溶性重合体を水性媒体に溶解した水溶性表面処理剤が提案されている。しかし、この表面処理剤を用いて得られる表面処理金属材料は、耐食性を保つために、処理液中の酸成分による金属表面のエッチング作用を利用して難溶性の樹脂皮膜を形成させ、メッキ面との密着性を向上させるためにシランカップリング剤を用いているが、この方法では界面の密着性が不十分なために、上塗り塗装後の耐食性の確

保が困難である。

【0008】(5) 特開平11-29724号公報には、(a) チオカルボニル基含有化合物、(b) リン酸イオンおよび(c) 水分散性シリカを含有する水性防錆コーティング剤を亜鉛被覆鋼にコーティングする方法が提案されている。しかし、特開平11-29724号公報記載の方法におけるチオカルボニル基含有化合物のような硫化物は、そもそも亜鉛などの金属表面に吸着しやすく、さらに、リン酸イオンと共存すると、チオカルボニル基含有化合物のチオール基イオンが、コーティング時に活性な亜鉛表面のサイトに吸着されて防錆効果を発揮する。この表面処理方法で得られた亜鉛被覆鋼または無被覆鋼は、表面を $\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{基}$ や $-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{基}$ を有する層により被覆されると高耐食性を有するが、上塗り塗装密着性が不十分である。

【0009】(6) 特開平9-316655号公報には、(a) 水酸基およびカルボキシル基含有共重合体、(b) リン酸、(c) Mn、Mg、Al、Ba、Ca、Sr等の化合物の1種あるいは2種以上および(d) SiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 、 Al_2O_3 、 Sb_2O_5 のコロイドの1種あるいは2種以上を含有するクロムフリー組成物を用いた電磁鋼板の表面処理方法が提案されている。しかし、この方法で得られる電磁鋼板は、優れた耐食性を示すものの、残存する官能基、酸成分の影響により、耐アルカリ性、アルカリ脱脂後耐食性の確保が困難である。

【0010】また、前記(1)～(4)の方法において、金属板に十分な付着量の表面処理剤(被覆剤、コーティング剤)を被覆した場合、すなわち、十分な膜厚の皮膜を施した場合には、まずまずの耐食性が得られるが、例えば、金属板の凸部などの一部が露出するような皮膜が施されていたり、膜厚が薄過ぎる場合には、耐食性が極めて不十分であった。つまり、金属板に対する表面処理剤の被覆率が100%の場合にのみ、耐食性があるが、被覆率が100%未満の場合には耐食性が不十分であった。また、これら表面処理のうち、特に(2)、(6)は金属塩と樹脂との架橋による緻密な樹脂皮膜の形状で耐食性を確保しているが、樹脂官能基量に比べ架橋剤である金属の絶対量が不足しているために多量の官能基が未架橋のまま皮膜中に残存し、耐アルカリ性およびアルカリ脱脂後の耐食性を劣化させるという問題があった。

【0011】さらに、前記(1)～(6)の従来技術は、いずれも金属表面と表面処理剤が形成する皮膜とを界面で強固に付着させる発想に基づく技術である。微視的に捕らえれば、金属表面と表面処理剤とは完全には密着し得ないので、密着性向上には限界があった。したがって、端面が露出する腐食環境では、金属表面と表面処理皮膜との界面で腐食が進行しやすいという問題点があった。

【0012】特に最近、パソコン、複写機などの事務機、エアコンなどの家電製品においては、リサイクルの観点から、クロムを含有せず、耐食性を有し、さらにアルカリ脱脂後や上塗り塗装後の擦り傷等を受けた後も、なお高耐食性を有する表面処理鋼板が求められている。しかし、従来のクロムを用いない技術の数多くの提案の中で、かかる耐食性(平板部)、耐アルカリ性、アルカリ脱脂後耐食性、塗装後耐食性および上塗り塗装密着性が満足できる表面処理亜鉛系めっき鋼板を開示するものはない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明はかかる事情に鑑みてなされたもので、表面処理剤の被覆工程および得られた表面処理金属材料の使用に際して、特別な排水処理が不要で、かつ優れた平板部耐食性、耐アルカリ性、アルカリ脱脂後耐食性、塗装後耐食性、上塗り塗装密着性を兼ね備えた表面処理亜鉛系めっき鋼板を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記目的を達成するため、鋭意検討した結果、亜鉛系めっき鋼板の表面に、クロメート被覆することなく、有機樹脂、金属化合物および酸を含有する水性組成物を塗布することにより、特に耐食性、耐アルカリ性、および上塗り塗装密着性に優れた皮膜層を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った(以下、耐食性は平板部耐食性と塗装後耐食性の両方を意味し、耐アルカリ性は耐アルカリ性とアルカリ脱脂後耐食性の両方を意味する)。

【0015】すなわち、本発明は、亜鉛系めっき鋼板の表面に、下記(a)、(b)および(c)を含有する水性組成物を塗布して形成された皮膜層を有する表面処理亜鉛系めっき鋼板を提供するものである。

(a) Mg、MnおよびAlの金属化合物であり、りん酸塩、炭酸塩、硝酸塩、酢酸塩、水酸化物およびフッ化合物から選ばれる少なくとも1種の金属化合物

(b) 水溶性有機樹脂

(c) 酸

【0016】また、本発明において、前記水溶性有機樹脂が、カルボキシル基含有単量体の重合体の少なくとも1種および/またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体の少なくとも1種であると、好ましい。

【0017】さらに、前記酸が、りん酸、酢酸、硝酸およびフッ酸から選ばれる少なくとも1種であると、好ましい。

【0018】また、前記(a)金属化合物の他に、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、VおよびBaから選ばれる少なくとも1種の金属を含有する金属化合物を含むと、好ましい。

【0019】また、前記水性組成物が、酸として、さらに、2価以上の金属に配位可能な有機酸を含むと、好ましい。

【0020】さらにまた、前記水性組成物が、さらに多価フェノールカルボン酸を含むと、好ましい。

【0021】また、前記水性組成物が、さらに水分散性樹脂を含むと、好ましい。前記水性組成物が、さらにカップリング剤を含むと、好ましい。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の表面処理亜鉛めっき鋼板（以下、「本発明の鋼板」という）について、詳細に説明する。本発明の鋼板は、亜鉛めっき鋼板の表面に、(a) 金属化合物、(b) 水溶性有機樹脂および(c) 酸を含む水性組成物を塗布して形成された皮膜層を有するものである。

【0023】本願で言う「亜鉛めっき」とは、亜鉛を含むめっきを総じて称し、純亜鉛めっきはもとより、亜鉛を含む合金めっき、亜鉛を含む複分散めっきのいずれも含む。このような亜鉛めっきをさらに具体的に例示すれば、純Znめっき、Zn-Ni合金めっき、Zn-Fe合金めっき、Zn-Cr合金めっき、Zn-Co合金めっき、Zn-Al合金めっきなどの二元系Zn合金めっき、Zn-Ni-Cr合金めっき、Zn-Co-Cr合金めっきなどの三元系Zn合金めっき、またZn-SiO₂めっき、Zn-Co-Cr-Al₂O₃めっきなどの亜鉛系複分散めっきを挙げることができる。これらの亜鉛めっきには、電気めっき法や、溶融めっき法などを適宜用いることにより得られる。

【0024】皮膜層を形成する水性組成物の(a)成分である金属化合物は、Mg、MnおよびAlの金属化合物であり、りん酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種である。すなわち、Mg、MnおよびAlを必須成分として含有する下記の(a-1)、(a-2)および(a-3)の金属化合物(a-i)を、それぞれ1種または2種以上含むものである。

(a-1) Mgのりん酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種のMg化合物（以下、「Mg塩」という）

(a-2) Mnのりん酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種のMn化合物（以下、「Mn塩」という）

(a-3) Alのりん酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1種のAl化合物（以下、「Al塩」という）

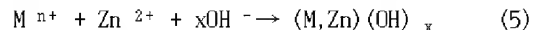
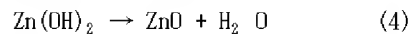
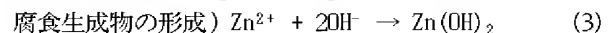
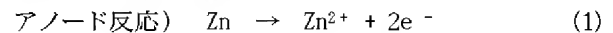
【0025】また、水性組成物は、(a) 金属化合物として、金属化合物(a-i)以外に、さらに、Zn、Co、Ti、Sn、Ni、Fe、Zr、Sr、Y、Cu、Ca、VおよびBaのりん酸塩、炭酸塩、酢酸塩、硝酸塩、水酸化物およびフッ化物から選ばれる少なくとも1

種の金属化合物(a-ii)を含むと、さらに高い耐食性、耐アルカリ性を得ることができるため、好ましい。これらの金属化合物(a-ii)は1種単独または2種以上の組み合わせが水性組成物中に含まれていてもよい。これらの金属化合物(a-ii)の中でも、Znの炭酸塩、酢酸塩および水酸化物を併用すると、後述する安定なZn系腐食生成物の形成に有効であるため、好ましい。

【0026】水性組成物中の(a) 金属化合物の(a-i)および(a-ii)の金属化合物を含めた合計の含有量は、水性組成物中の固形分の5～60重量%が好ましく、特に5～50重量%の範囲が好ましい。また、

(a) 金属化合物として複数の金属化合物を使用する場合、各金属化合物は、1～50重量%の割合で水性組成物中に含有させるのが好ましい。合計の含有量が5重量%未満では耐食性が劣り、60重量%を超えると溶接性が劣る傾向がある。さらに、(a) 金属化合物として、金属化合物(a-i)と(a-ii)を併用する場合、(a-i)/(a-ii)の含有割合は、水性組成物中の安定性の点で、0.5～5の範囲が好ましく、特に0.5～4の範囲が好ましい。

【0027】本発明において、これらの(a) 金属化合物の耐食性に及ぼす効果は明らかでないが、以下のように推定される。すなわち、皮膜層下の亜鉛めっきにおいて、塩水噴霧環境下で特に皮膜層の傷部では、下記式(1)および(2)の反応によって亜鉛が溶出し、式(3)および(4)の反応によって電導性のあるZnOが生成し、さらに腐食が進行する。ここで、金属イオンMが腐食部に存在すると下記の式(5)の反応によってMとZnからなる安定な腐食生成物が形成されることで耐食性が発揮される、と考えられる。



(M; Mg, Mn, AlあるいはさらにZn, Co, Ti, Sn, Ni, Fe, Zr, Sr, Y, Cu, Ca, V, Ba)

【0028】水性組成物の(b)成分である水溶性有機樹脂は、カルボキシル基含有単量体の重合体(b-1)の少なくとも1種、および/またはカルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体(b-2)の少なくとも1種であることが好ましい。カルボキシル基含有単量体とその他の重合性単量体との共重合体(b-2)としては、水酸基含有単量体とカルボキシル基含有単量体との共重合体(b-2-1)が例示される。

【0029】カルボキシル基含有単量体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸およびその誘導体を挙げることができる。エチレン性不飽和カルボン酸の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸等

のエチレン性不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン性不飽和ジカルボン酸、それらの誘導体として、カルボン酸のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩を挙げることができる。これらの中でも、好ましくは、アクリル酸、メタクリル酸を使用することができる。

【0030】水酸基含有単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸ヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-ヒドロキシブチル、アクリル酸2, 2-ビス(ヒドロキシメチル)エチル、(メタ)アクリル酸2, 3-ジヒドロキシプロピル、(メタ)アクリル酸3-クロル-2-ヒドロキシプロピル等の(メタ)アクリル酸ヒドロキシエステル類、アリールアルコール類およびN-メチロールアクリルアミド、N-ブトキシメチロール(メタ)アクリルアミド等のアルコールアミド類の還元性水酸基を含有する単量体等を挙げることができ、これらは1種単独または2種以上の組み合わせで用いられる。これらの中でも、アクリル酸2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸2-ヒドロキシエチルが好ましい。

【0031】水溶性有機樹脂(b)の組成は、特に限定されないが、共重合体(b-2)の場合には、カルボキシル基含有単量体が0.5重量%以上、好ましくは40~95.5重量%含まれているものが好ましい。カルボキシル基含有単量体が40重量%以上であると、得られる皮膜層の緻密性が增大するため、耐食性が向上する。一方、カルボキシル基含有単量体が95.5重量%以下であると、カルボキシル基同士の会合が特に起こらず有効に作用する官能基の量が維持されるので好ましい。

【0032】また、共重合体(b-2)の場合に、その他の重合性単量体が0.5~60重量%であり、カルボキシル基含有単量体が40~95.5重量%であるのが好ましい。その他の重合性単量体が0.5重量%未満であると、有機樹脂層と下地層との密着に寄与する官能基が不足し、耐食性が劣化する虞がある。一方、その他の重合性単量体が60重量%を超えると、表面処理剤としての安定性が損なわれる傾向があるので好ましくない。また、水溶性有機樹脂を構成する(共)重合体の重量平均分子量は特に限定されないが、1万~数十万程度である。

【0033】水性組成物の(c)成分である酸は、りん酸、酢酸、硝酸、フッ酸、さらに、オキサリ酢酸、トリカルバリル酸、クエン酸、イソクエン酸、コハク酸、リンゴ酸、グルタル酸などの2価以上の金属イオンに配位可能な有機酸が挙げられる。これらの中でも、りん酸、酢酸、硝酸およびフッ酸からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましい。また、前記の2価以上の金属イオンに配位可能な有機酸を併用すると、めっき面のエッチングを促進させ、金属化合物と配位子より緻密な皮膜層を形成することができるため、有効である。

【0034】本発明において、(c)酸は、亜鉛系めっき銅板の表面をエッチングし、皮膜の亜鉛系めっき銅板との密着性をさらに向上させ、皮膜剥離を防止し、耐食性、耐アルカリ性を向上させる作用がある。水性組成物の全固形分に占める酸の含有量は特に限定されないが、好ましくは1~20重量%、特に好ましくは5~15重量%である。1重量%未満であると亜鉛めっきのエッチングが不十分になり、耐食性が低下する。逆に20重量%を超えると、亜鉛めっきの溶解が早過ぎ、めっき面に外観ムラが生じる。また、酸として前記の2価以上の金属イオンに配位可能な有機酸を併用する場合は、全固形分重量に対して1~10重量%含有せしめることが好ましい。含有量が1重量%未満だとその効果が充分でなく未架橋点を増大させかえって皮膜の緻密性を妨げる虞がある。また、10重量%を超えると水性組成物としての安定性が保てないためである。

【0035】さらに、本発明において、水性組成物に(d)多価フェノールカルボン酸を配合すると、耐食性、耐アルカリ性をさらに改善できるため、好ましい。多価フェノールカルボン酸としては、タンニン酸、没食子酸などが好適であり、水性組成物の固形分の0.1~20重量%の割合で配合するのがよい。

【0036】ここで、本発明において、(a)金属化合物、(b)水溶性有機樹脂および(c)酸、ならびに好ましくは(d)多価フェノールカルボン酸を含む水性組成物によって、耐食性及び耐アルカリ性に優れた皮膜層を形成することができる理由について、充分明確ではないが次のように考えられる。一般に、カルボキシル基含有樹脂、多価金属塩および酸を共存させた水溶液を塗布、乾燥して造膜する際には、イオン化した金属が樹脂分子間で擬似架橋をすることが知られている。その擬似架橋により親水性の高いカルボキシル基含有有機樹脂による被膜が耐水性を発現する。本発明では、その擬似架橋を従来技術のごとく単に樹脂間で利用するだけでなく、充分な酸成分の存在下でめっき面を強くエッチングし、めっき界面近傍にフリーな金属イオンを生成することによって、めっき面と有機樹脂とを擬似架橋させ、皮膜とめっき層とを密着させる。これと皮膜自体の緻密性の向上により高耐食性化、高耐アルカリ性化を図ったものである。このとき、多価フェノールカルボン酸はめっき面に優先的に配向し樹脂層とめっき層の密着性をより強固なものにする働きがある。また、Mg、MnおよびAlの全てが必須である理由は、カルボキシル基への配位定数の異なる、この3種のイオンを共存させることで、広いpH領域での擬似架橋反応を可能とし、より効率的に、より緻密な被膜を形成し、耐アルカリ性を向上させることができるからである。また、Mg、Mn、およびAlのイオンを共存させることに加え、さらにカルボキシル基含有量と金属イオンとの比を調整することにより、擬似架橋による架橋率を調整することが出来る。未

反応官能基は親水性をもつためアルカリ脱脂の際、皮膜を溶解させ、アルカリ脱脂後の耐食性を低下させる。本発明では、十分な量、種類の金属イオンを添加する、好ましくは全金属イオン／カルボキシル基のモル比を0.5～2、さらに好ましくは1.0～2とすることにより、従来技術では皮膜中に残存していた未反応官能基量を著しく減少させることが可能となり、アルカリ脱脂後の耐食性が向上すると考えられる。

【0037】本発明において、水性組成物に、前記の(b)水溶性有機樹脂以外に、(e)水分散性樹脂を含有させることが可能である。水分散性樹脂は、酸性水溶液中で安定に均一分散させることができるものであれば特に限定されない。水分散性樹脂としては、アクリルースチレン系、ポリエステル系、アクリル系、ウレタン系の従来の金属材料の表面処理に使用されているものが挙げられる。これらは2種以上併用することもできる。これらの水分散性樹脂を添加することによって、特にアルカリ環境下での皮膜層の安定性が上昇し、耐食性、耐アルカリ性、塗装密着性が改善される。含有量は特に制限されないが、好適な範囲としては、全固形分重量に対して1～10重量%含有せしめることが好ましい。含有量が1重量%未満だとその効果が充分でなく、アルカリ環境下で塗膜に欠陥部が生じる。また、10重量%を超えると塗料組成物としての安定性が保てないためである。

【0038】本発明において、水性組成物は、(a)金属化合物、(b)水溶性有機樹脂および(c)酸、ならびに好ましくは(d)多価フェノールカルボン酸、(e)水分散性樹脂以外に、カップリング剤を配合すると、未反応官能基と反応することで皮膜の耐水性、耐食性および耐アルカリ性をさらに向上させることができる点で、好ましい。カップリング剤は、活性水素含有アミノ基、エポキシ基、ビニル基、メルカプト基およびメタアクリロキシ基から選ばれた少なくとも1種の反応性官能基を有するカップリング剤が好ましい。特に好ましいのは、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウムカップリング剤である。カップリング剤の配合量は、従来の金属材料を表面処理する際に、表面処理剤(組成物)、塗料等に配合される量と同程度であれば、十分である。

【0039】シランカップリング剤としては、例えばγ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、β-3,4-エポキシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシ

プロピルメチルジメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-[2-(ビニルベンジルアミノ)エチル]-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどをあげることができる。

【0040】チタンカップリング剤としては、例えば、ジイソプロポキシビス(アセチルアセトナト)チタン、ジヒドロキシビス(ラクタト)チタン、ジイソプロポキシビス(2,4-ペンタジオネート)チタニウム、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネートなどをあげることができる。

【0041】ジルコニウムカップリング剤としては、例えば、アセチルアセトンジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムアセテートなどをあげることができる。

【0042】本発明の鋼板に需要家で施される上塗り塗装との密着性を上げ、さらには本皮膜の緻密性を上げるために、水性組成物に金属酸化物を配合することが好ましい。金属酸化物は、シリカ(SiO_2)、 MgO 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_3 、 Fe_2O_3 および Fe_3O_4 からなる群より選ばれる少なくとも1種である。これらの中でも、安定な腐食生成物をつくり、耐食性の向上に有効である点で、シリカが特に好ましい。シリカとしては、コロイダルシリカ、気相シリカなどが好適である。シリカの粒径は特に制限されないが、微粒子であるほど、表面処理剤成分との混合が緻密になるので、好ましい。また、シリカは、シランカップリング剤と併用すると分散液としての安定性が向上する相乗効果が得られるため、有効である。金属酸化物の配合量は、従来公知の亜鉛めっき鋼板の表面処理剤や塗料に添加されている量と同程度使用すれば十分な効果を発揮することができる。

【0043】また、本発明において、その他の性能、例えば、摺動性、耐傷付き性等の性能を付与するため、表面処理剤である水性組成物にワックスその他の表面処理剤に通常使用される各種添加剤を配合してもよい。

【0044】本発明の鋼板において、皮膜層の厚さは0.1～5μmであるのが好ましく、さらに0.3～2.0μmであるのが好ましい。特に耐アルカリ性を考慮すると1.0～2.0μmであるのが好ましい。厚さが5μmを超えると、耐食性、耐アルカリ性の向上効果はあるものの、コストアップとなる。一方、厚さが0.1μm未満であると、耐食性、耐アルカリ性の向上効果が小さくなる傾向がある。また、本発明の鋼板において、その他の性能を付与するために、皮膜層の上層にさらに別の皮膜を積層させてもよい。

【0045】本発明の鋼板を製造する方法としては、亜

鉛系めっき鋼板の表面に、前記した水性組成物を水性媒体に溶解または分散させて調製された表面処理剤を塗布し（接触させ）、リンガーロールで押圧し、乾燥して、皮膜層を形成・硬化させる方法が一般的である。表面処理剤を鋼板に塗布するには、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフローなどの方法を用いる。また、塗布量・付着量は前記した膜厚の範囲内となるように調整される。

【0046】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を詳しく説明する。

（発明例1～21、比較例1～4）下記金属板A～Fに、下記の各種有機樹脂A～Iまたは各種添加剤、金属化合物（Al, Mg, Mn, Co, Zn, …のりん酸塩、酢酸塩、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、フッ化物など）、その他の成分を第1表に記載した割合で含有し、水を溶媒とする水性組成物をロールコート塗装した。その後、20秒で鋼板温度が150℃となるように加熱して、厚さが0.05～6μmの皮膜層を形成して、試験片を作製した。

【0047】亜鉛系めっき鋼板A～F：

板A：電気亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：20g/m²）
 板B：電気亜鉛－ニッケルめっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn－Ni：20g/m²、Ni：12重量%）
 板C：溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：60g/m²）
 板D：合金化溶融亜鉛めっき鋼板（板厚：1.0mm、Zn：60g/m²、Fe：10重量%）
 板E：亜鉛5%アルミニウム鋼板（“ガルファン”、板厚：1.0mm、60g/m²、Al：5重量%）
 板F：亜鉛55%アルミニウム鋼板（“ガルバリウム”、板厚：1.0mm、60g/m²、Al：55重量%）

【0048】有機樹脂A～I：

樹脂A：アクリル酸／マレイン酸＝90／10（重量比）
 樹脂B：アクリル酸／イタコン酸＝70／30（重量比）
 樹脂C：メタクリル酸／イタコン酸＝60／40（重量比）
 樹脂D：ブチルメタクリレート／アクリル酸／アクリル酸2－ヒドロキシブチル＝20／40／40（重量比）
 樹脂E：アクリル酸1－ヒドロキシブチル／MMA／BA／スチレン／アクリル酸メチル／有機りんモノマー＝35／20／30／40／5／1（重量比）
 樹脂F：ビスフェノールA型エポキシ樹脂と不飽和単量体混合物（スチレン／2HEA／メタクリル酸／アクリルアミドメチルプロパンスルホン酸／フマル酸ジブチル／アゾビスイソブチロニトリル／α－メチルスチレンダ

イマー＝10／6／8／2／4／2／2（重量比））を重合させた樹脂（ポリスチレン換算平均分子量：10000、ヒドロキシル基：0.20当量／100g、カルボキシル基：0.34当量／100g、スルホン酸基：0.03当量／100g）

樹脂G：ジメチルアミノメチルーヒドロキシスチレンの重合体

樹脂H：ポリエチレン樹脂／チオ尿素＝100／5（重量比）

樹脂I：2HBA／MMA／BA／スチレン／メタクリル酸／AA＝40／15／40／40／40／10（重量比）

なお、前記有機樹脂において、AAはアクリル酸、BMAはメタクリル酸ブチル、2HEAはアクリル酸2－ヒドロキシエチル、BAはアクリル酸ブチル、2HBAはアクリル酸2－ヒドロキシブチル、MMAはメタクリル酸メチル、である。

【0049】金属化合物全体の合計添加量：表に記入金属化合物の金属分としての添加重量比A～K：

パターンA：Mg／Mn／Al＝1／1／1
 パターンB：Mg／Mn／Al／Me＝1／1／1／1
 パターンC：Mg／Mn／Al／Me＝2／1／1／1
 パターンD：Mg／Mn／Al／Me（I）／Me（II）＝1／1／1／1／1
 パターンE：Mg／Mn／Al／Me（I）／Me（II）＝2／1／1／1／1
 パターンF：Mn／Me（I）／Me（II）＝1／1／1
 パターンG：Co／Zr＝4／1
 パターンH：Cu＝1
 パターンI：Mn＝1
 パターンJ：Zn／Zr＝1／10
 パターンK：Mn／Mg＝5／1

【0050】多価フェノールカルボン酸

A：タンニン酸
 B：没食子酸

【0051】金属化合物の種類：

P：りん酸塩
 C：炭酸塩
 N：硝酸塩
 A：酢酸塩
 H：水酸化物
 F：フッ化物

【0052】酸の種類

A：りん酸
 B：酢酸
 C：フッ酸
 D：硝酸

【0053】有機酸の種類

A：トリカルバリル酸

B: クエン酸

C: コハク酸

【0054】水分散性樹脂

A: スチレン-ブチルメタクリレート共重合体

B: スチレン-アクリル酸ブチル共重合体

C: スチレン-アクリル酸共重合体

D: スチレン-メタクリル酸メチル共重合体

【0055】金属酸化物

シリカA: コロイダルシリカ(スノーテックスO、日産化学(株)製)

シリカB: コロイダルシリカ(スノーテックスUL、日産化学(株)製)

シリカC: 気相シリカ(Aerosil 130、日本エアロジル(株)製)

【0056】カップリング剤

A: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM403、信越化学工業(株)製)

B: γ-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン(KBM402、信越化学工業(株)製)

C: N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM603、信越化学工業(株)製)

【0057】各試験片について、下記の特性(耐アルカリ性、平板部耐食性、塗装後耐食性、アルカリ脱脂後耐食性、上塗り塗装密着性、耐指紋性)を下記の試験方法に従って評価した。結果を表1に示す。

<耐アルカリ性> 48mmφの円板状に打ち抜いた試験片をアルカリ脱脂液(日本パーカライジング製CL-N364S)に60℃で2分間浸漬し、浸漬前後のC強度を蛍光X線分析にて測定した。固定率を次式により算出して、下記の評価基準に従って評価した。

固定率% = {(浸漬前のC強度 - 浸漬後のC強度) / 浸漬前のC強度} × 100

○: 固定率80%以上

△: 80%未満、50%以上

×: 50%未満

【0058】<平板部耐食性> 試験片を70mm×150mmの大きさに剪断し、端面部をシールした後、塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に供した。各試験片の表面の面積の5%に白錆が発生するまでに要する時間を測定し、下記の評価基準に従って評価した。

◎: 120時間以上

○: 96時間以上、120時間未満

△: 72時間以上、96時間未満

×: 72時間未満

【0059】<塗装後耐食性> 試験片を70mm×150mmの大きさに剪断後、メラミン-アルキッド系樹脂(“オルガセレクト120ホワイト”: 日本ペイント

(株)製)を膜厚20μmとなるように塗装し、135℃で15分間焼付け(硬化)後、端面部をシールした。次に、各試験片上の皮膜を貫通して素地鋼に達する切り傷をカッターナイフでクロスカット状に入れ、塩水噴霧試験(JIS Z 2371)を行った。1週間後、クロスカット傷からの塗膜の膨れ幅を測定し、下記の評価基準に従って評価した。

◎: 片側膨れ幅1mm未満

○: 片側膨れ幅1mm以上、5mm未満

△: 片側膨れ幅5mm以上、10mm未満

×: 片側膨れ幅10mm以上

【0060】<アルカリ脱脂後耐食性> 試験片を70mm×150mmの大きさに剪断後、アルカリ脱脂液(日本パーカライジング製CL-N364S)に60℃で2分間浸漬した後、端面部をシールし、塩水噴霧試験(JIS Z 2371)に供した。各試験片表面の面積の5%に白錆が発生するまでに要する時間を測定し、下記の評価基準に従って評価した。

○: 72時間以上

△: 48時間以上、72時間未満

×: 48時間未満

【0061】<上塗り塗装密着性> JIS K 5400に準拠して、試験片に、メラミン-アルキッド系樹脂(“オルガセレクト120ホワイト”: 日本ペイント(株)製)を膜厚20μmとなるように塗装し、135℃で15分間焼付け(硬化)した。次に、各試験片上の皮膜を貫通して素地鋼に達する切り傷をカッターナイフで1mm間隔で基盤目状に付けた。この基盤目の上に粘着テープを貼り付けた後、引き剥がし、剥がした後の塗装皮膜の付着状態を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価した。

◎: 塗装皮膜剥離なし

○: 塗装皮膜剥離面積が0%超 5%以下

△: 塗装皮膜剥離面積が5%超 15%以下

×: 皮膜剥離面積が15%超 35%以下

××: 塗装皮膜剥離面積が35%超

【0062】<耐指紋性> 各試験片上の白色ワセリン塗布前後の色調(L値、a値、b値)の変化を分光式色差計(“SQ2000”: 日本電色(株)製)を用いて測定し、次式(1)で示すΔEで評価した。

$$\Delta E = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (1)$$

◎: ΔE 1以下

○: ΔE 1超 2以下

△: ΔE 2超 3以下

×: ΔE 3超

【0063】

【表1】

表1 (その1)

番号	鋼板	水性組成物																	多価フェノールカルボン酸
		樹脂イ	金属化合物（記号は金属化合物の種類）																
			Mg	Mn	Al	Zn	Co	Ti	Sn	Ni	Fe	Zr	Sr	Y	Cu	Ca	V	Ba	
発	1	A	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	A
	2	B	A	A	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	3	C	A	P	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	C	A
	4	D	A	P	C	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	D	A
	5	E	A	P	C	H	C	-	F	-	-	-	-	-	-	-	-	D	A
	6	F	A	P	P	H	C	-	-	-	-	P	-	-	-	-	-	E	A
	7	A	B	A	P	H	C	-	-	-	A	-	-	-	-	-	-	E	A
	8	A	C	C	C	H	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	9	A	D	P	H	H	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-	C	A
	10	A	A	P	C	H	-	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	B	A
例	11	A	A	P	P	C	-	-	-	-	-	-	C	-	-	-	-	B	B
	12	A	A	H	P	H	-	-	-	-	-	-	-	P	-	-	-	B	C
	13	A	A	B	P	H	-	-	-	-	-	-	-	-	A	-	-	B	A
	14	A	A	B	P	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	-	B	A
	15	A	A	B	H	P	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	H	B	A
	16	A	A	P	P	H	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	17	A	A	P	P	H	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	18	A	A	P	P	H	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	19	A	A	P	P	H	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	20	A	A	P	P	H	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A
	21	A	A	P	P	C	-	-	-	P	-	H	-	-	-	-	-	D	A
比較例	1	A	-	P	-	-	-	F	-	-	-	C	-	-	-	-	-	F	A
	2	A	A	P	H	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	-
	3	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	4	A	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B

【0064】

【表2】

表 1 (その 2)

番号	水分散性樹脂	カップリング剤	固形分中重量比 イノ金属化合物/ ロノハノニホ (wt%)	皮膜厚 (μm)	性				能		
					耐アルカリ性	平板部耐食性	塗装後耐食性	アルカリ脱脂後耐食性	上塗り塗密着性	耐指紋性	
1	-	-	24/40/35/-/1/-	1.5	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
2	-	-	30/30/34/-/6/-	1.5	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
3	-	-	15/50/34/-/1/-	1.5	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
4	-	-	24/40/35/-/1/-	1.5	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
5	-	-	24/40/35/-/1/-	1.5	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
6	-	-	24/40/35/-/1/-	1.5	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
7	-	-	24/40/35/-/1/-	1.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
8	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
9	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
10	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
11	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
12	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
13	A	-	23/40/35/1/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
14	B	-	20/40/35/4/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
15	C	-	14/40/35/10/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
16	D	-	20/40/35/4/1/-	0.5	○	○	○	○	◎	◎	◎
17	-	A	24/40/34/-/1/1	0.1	○	○	○	○	◎	◎	◎
18	-	B	24/40/30/-/1/5	6.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
19	-	C	24/40/33/-/1/2	2.0	○	○	○	○	◎	◎	◎
20	A	A	22/40/30/5/1/2	2.0	○	○	○	○	◎	◎	◎
21	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	○	◎	◎	○	◎	◎	◎
1	-	-	24/40/35/-/1/-	2.0	△	△	△	△	◎	◎	◎
2	-	-	24/40/35/-/1/-	0.05	×	×	×	×	×	×	×
3	A	-	70/-/30/-/1/-	2.0	×	×	×	×	○	○	○
4	-	-	80/-/20/-/1/-	2.0	×	×	×	×	○	○	○

【0065】(発明例22～43, 比較例5～7) 発明例1～21および比較例1～4で用いた亜鉛系めっき鋼板A～F、有機樹脂A～Iまたは各種添加剤、金属化合物(A1, Mg, Mn, Co, Zn, …のりん酸塩、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩など)、その他の成分を表2に記載した割合で含有し、水を溶媒とする水性組成物

を用いて、発明例1と同様にして、試験片を作製し、耐アルカリ性、平板部耐食性、塗装後耐食性、アルカリ脱脂後耐食性、上塗り塗密着性および耐指紋性を評価した。結果を表2に示す。

【0066】

【表3】

表2 (その1)

番号	銅板	樹脂	水性組成物																	金属化合物 (記号は、金属化合物の種類)	金属化合物の比率	酸	多価フェノール加酸	有機酸	水分散性樹脂	金属酸化物																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
			金属化合物 (記号は、金属化合物の種類)																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																						
			Mg	Mn	Al	Zn	Co	Ti	Sn	Ni	Fe	Zr	Sr	Y	Cu	Ca	V	Ba																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
22	A	A	P	P	H	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	B	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

発 明 例

【0067】

【表4】

【 0068 】
【 表 5 】

表 2 (その 2)

番号	鋼板	水性組成物																							
		樹脂	金属化合物（記号は、金属化合物の種類）																金属化合物の比率	酸	多価フェノール加酸	有機酸	水分散性樹脂	金属化合物	
			イ	Mg	Mn	Al	Zn	Co	Ti	Sn	Ni	Fe	Zr	Sr	Y	Cu	Ca	V							Ba
比較例	5	A	A	-	P	-	-	-	N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	F	A	-	-	-	-	-
	6	A	D	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	-	-	A	-	-
	7	A	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	-	B	-	-	-
	8	A	-	-	-	-	-	-	C	-	-	-	-	-	-	-	-	-	G	C	-	-	-	-	-
	9	A	E	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	P	-	-	H	A	-	-	-	-	-
	10	B	F	-	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I	A	-	-	-	-	A
	11	A	G	-	-	-	-	A	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	J	A	-	-	-	-	-
	12	C	H	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	A	-	-	-	-	A
	13	A	I	P	P	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	K	A	-	-	-	-	A

表 2 (その 3)

番号	固形分中重量比 イ／金属化合物／ロ／ハ ／ニ／ホ／ヘ (wt%)	皮 膜 厚 さ (μm)	性 能					
			耐アル カリ性	平板部 耐食性	塗装後 耐食性	アルカリ 脱脂後 耐食性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
発 明 例	22	28/23/26/1/-/22/-	1.5	○	◎	◎	○	◎
	23	28/23/26/1/-/22/-	1.5	○	◎	○	○	◎
	24	28/23/26/1/-/22/-	1.5	○	◎	○	○	◎
	25	28/23/26/1/-/22/-	1.5	○	◎	○	○	◎
	26	28/23/26/1/-/22/-	1.5	○	◎	○	○	◎
	27	28/23/26/1/-/22/-	1.5	○	◎	◎	○	◎
	28	28/23/26/1/2/20/-	1.0	○	◎	◎	○	◎
	29	28/23/26/1/-/22/-	1.0	○	◎	◎	○	◎
	30	28/23/26/1/2/20/-	1.0	○	◎	◎	○	◎
	31	28/23/26/1/2/20/-	1.0	○	◎	◎	○	◎
例	32	28/25/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	33	28/25/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	34	28/25/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	35	28/25/26/-/2/18/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	36	30/23/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	37	30/23/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	38	30/23/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	39	30/23/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	40	30/23/26/-/-/20/-	2.0	○	◎	◎	○	◎
	41	30/23/26/-/1/20/-	0.5	○	○	○	○	○
	42	29/23/26/-/1/20/-	0.1	○	○	△	○	○
	43	29/23/26/-/-/20/-	6.0	○	◎	◎	○	◎
	44	28/23/26/-/-/22/1	1.5	○	◎	◎	○	◎
	45	28/23/26/-/-/22/1	1.5	○	◎	◎	○	◎
	46	28/23/26/-/-/22-1	1.5	○	◎	◎	○	◎

【 0 0 6 9 】

【 表 6 】

表 2 (その 4)

番号	固形分中重量比 イ／金属化合物／ロ／ハ ／ニ／ホ／ヘ (wt%)	皮 膜 厚 さ (μm)	性 能					
			耐アル カリ性	平板部 耐食性	塗装後 耐食性	アルカリ 脱脂後 耐食性	上塗り 塗装密 着性	耐指紋 性
比 較 例	5	50/30/-/-/-/20/-	△	△	△	△	◎	◎
	6	50/-/-/30/-/20/-	×	×	×	×	○	○
	7	50/-/30/-/-/20/-	×	×	×	×	○	○
	8	-/50/-/-/-/10/-	○	×	△	×	△	○
	9	50/3/-/-/-/30/-	×	○	△	×	○	○
	10	50/3/-/-/-/10/5	○	○	×	△	△	◎
	11	50/3/-/-/-/30/-	○	△	×	△	◎	○
	12	50/-/-/-/-/5/5	○	○	×	○	△	◎
	13	50/10/-/-/-/30/30	×	△	○	×	◎	◎

【 0 0 7 0 】

【 発 明 の 効 果 】 本 発 明 の 表 面 処 理 亜 鉛 系 め っ き 鋼 板 は、クロムを含有しない、いわゆるノンクロメート処理鋼板であり、耐アルカリ性、平板部耐食性、塗装後耐食性、アルカリ脱脂後耐食性、上塗り塗装密着性および耐指紋

性が優れている。そのため、従来の自動車、家電、建材分野で使用されているクロメート処理鋼板に代替し得るものである。さらに、クロムを含有しないため、容器関連、食器関連、屋内用建材に至るまでの広い用途に使用可能である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
C O 9 D 157/10		C O 9 D 157/10	

(72)発明者 尾形 浩行
千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製
鉄株式会社技術研究所内